

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-135175

(43)Date of publication of application : 17.05.1994

(51)Int.CI. B41N 3/04

(21)Application number : 04-290527 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1992 (72)Inventor : TAKIZAWA KAZUNARI

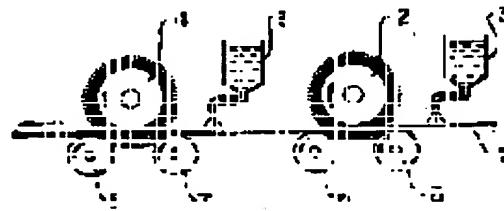
## (54) MANUFACTURE OF ALUMINUM BASE MATERIAL FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a base material having good close adhesion to a sensitizing layer by making stains difficult to be generated without squashing a shadow part by a method wherein a brush graining process in which a surface of an aluminum sheet is roughened with at least two kinds of brushes having a different hair diameter with each other is provided.

CONSTITUTION: In a method for manufacture of an aluminum base material for lithographic printing plate, roll-like brushes 2, 4 and respective two supporting rolls 5, 6 and 7, 8 are arranged by pinching an aluminum sheet between them. The aluminum sheet 1 is pressurized with the roll like brushes 2, 4 and carried at a specific speed under a state wherein it is pushed between the supporting rolls 5, 6 and 7.

Polishing slurry solution 3 is fed, and the roll-like brushes 2, 4 are rotated to polish a surface thereby. Then, a hair diameter of the brush is a thick diameter of, for example, 0.57-1.20mm for the first brush 2 and a thin diameter of, for example, 0.10-0.34mm for the second brush 4. After roughening the surface with the thick hair diameter brush 2, it is treated with the thin hair diameter brush 4.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-135175

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 41 N 3/04

識別記号

府内整理番号

7124-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全17頁)

(21)出願番号 特願平4-290527

(22)出願日 平成4年(1992)10月28日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 滝沢 一成

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

(54)【発明の名称】 平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 アルミニウム板の表面を、互いに毛径の異なる少なくとも2種類のブラシで粗面化するブラシグレーニング工程を含むことを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【効果】 印刷機上で、地汚れやシャドー部のつぶれが発生しにくいため、非熟練者にも印刷しやすく、かつ従来のものより高品質で安定した印刷物が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム板の表面を、互いに毛径の異なる少なくとも2種類のブラシで粗面化するブラシグレイニング工程を含むことを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項2】 該2種類のブラシは、毛径が0.57mm以上的第一ブラシと毛径が0.34mm以下の第二ブラシであり、該ブラシグレイニング工程の最終のブラシが第二ブラシであることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項3】 該ブラシグレイニング工程の後に、電解粗面化する工程および陽極酸化する工程を含むことを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法に関するものであり、特にブラシグレイニング工程に特徴を有する平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 平版印刷法とは、水と油が本質的に混じり合わないことを利用した印刷方式であって、これに使用される平版印刷版の印刷版面には水を受容して油性インキを反撥する領域（以下、この領域を「非画像部」という。）と、水を反撥して油性インキを受容する領域（以下、この領域を「画像部」という。）が形成される。

平版印刷版に使用されるアルミニウム支持体は、その表面が非画像部を担うように使用されるため、親水性、保水性が優れていること、更にはその上に設けられる感光層との密着性が優れていること等といった相反する種々の性能が要求される。支持体の親水性が低い場合、印刷時非画像部にインキが付着するようになり、いわゆる地汚れが発生する。支持体の保水性が低い場合、印刷時湿し水を多くしないとシャドー部のつまりが発生する。したがって、いわゆる水幅が狭くなる。

【0003】 これらの性能の良好なアルミニウム支持体を得るために、アルミニウム板の表面を砂目立てして微細な凹凸を付与するのが通例である。この砂目立てには、ボールグレイニング、ブラシグレイニング、ワイヤーグレイニング、ブラストグレイニングなどの機械的粗面化方法、塩酸及び／又は硝酸を含む電解液中でアルミニウム板を電解エッチングする電解粗面化方法および米国特許第4,476,006号明細書に記載されている機械的粗面化方法と電解粗面化方法を組み合わせた複合粗面化方法などが知られている。これらの砂目立て方法の中では、平版印刷版用支持体としての性能に優れ、かつまた大量生産性に優れるという点からブラシグレイニングによる砂目立て方法およびブラシグレイニングと電解粗面化方法とを組み合わせた砂目立て方法が有利であるが、

ブラシグレイニング工程で使用されるブラシは複数本のブラシを使用する場合であっても毛の材質、毛径（直径）、毛の断面形状などは、ある決まった一種類のものを使用するのが通例であった。

【0004】 しかし乍ら、一種類のブラシを使用するブラシグレイニングにより砂目立てしたアルミニウム支持体又はこのようなブラシグレイニングと電解粗面化方法とを組み合わせたマルチグレーニング方法により砂目立てしたアルミニウム支持体は、依然として親水性、保水性、密着性が十分でない。すなわち、親水性を好ましい程度に向上させるには、粗面の凹凸をある程度浅く滑らかにする必要があるが、そうすると支持体の保水量が低下するし感光層との密着も悪くなる。逆に粗面の凹凸を深くすると、保水性すなわち水幅は広くなり、さらに感光層との密着性は向上するが、地汚れが発生する。近年、平版印刷業界は、高速化と自動化が急速に進んでおり、さらに熟練作業者が不足している現状において、非熟練者にも印刷し易くかつ今以上の高品質で安定した平版印刷版、すなわち水幅が広くかつ汚れにくい平版印刷版が待ち望まれていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明の目的は、保水性が高いため湿し水を少なくしてもシャドー部がつぶれることなく、汚れが発生しにくく、さらに感光層との密着性がよい感光性平版印刷版用支持体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム板の表面を毛径が異なる少なくとも2種類のブラシを用いて、粗面化する新規な機械的粗面化方法により、上記の目的が達成されることを見い出し本発明をなすに至ったものである。本発明は、アルミニウム板の表面を、互いに毛径の異なる少なくとも2種類のブラシで粗面化するブラシグレイニング工程を含むことを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法である。

【0006】 以下に本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法について詳しく述べる。本発明に使用されるアルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板又はアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムの中から選ばれる。該アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。本発明に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、JIS

A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することが出来る。本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、およそ0.1mm～0.6mm程度である。

【0007】まず、アルミニウム板をブラシグレイニングするに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための脱脂処理、例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行なわれる。但し、脱脂処理は省略してもよい。引き続いて、毛径が異なる少なくとも2種類のブラシを用いて、研磨スラリー液をアルミニウム板表面に供給しながら、ブラシグレイニングを行う。該ブラシグレイニングにおいて初めに用いるブラシを第1ブラシと呼び最終に用いるブラシを第2ブラシと呼ぶ。該グレイン時、図1に示すように、アルミニウム板1をはさんでロール状ブラシ2及び4と、それぞれ二本の支持ロール5、6及び7、8を配置する。二本の支持ロール5、6及び7、8は互の外面の最短距離がロール状ブラシ2及び4の外径よりそれぞれ小さくなるように配置され、アルミニウム板1がロール状ブラシ2及び4により加圧され、2本の支持ロール5、6及び7、8の間に押し入れられる様な状態でアルミニウム板を一定速度で搬送し且つ研磨フライー液3をアルミニウム板上に供給してロール状ブラシを回転させることにより表面を研磨することが好ましい。

【0008】本発明に用いられるブラシは、ロール状の台部にナイロン、ポリプロピレン、動物毛、あるいは、スチールワイヤ等のブラシ材を均一な毛長及び植毛分布をもって植え込んだもの、台部に小穴を開けブラシ毛束を植え込んだもの、又、チャンネルロール型のものなどが好ましく用いられる。その中でも好ましい材料はナイロンであり、好ましい植毛後の毛長は1.0～2.0mmである。なおブラシロールに植え込む際の植毛密度は1cm<sup>2</sup>当たり30～1000本が好ましく、さらに好ましくは50～300本である。該ブラシの好ましい毛径は第1ブラシが0.57mm以上1.20mm以下、さらに好ましくは0.64mm以上1.00mm以下であり、第2ブラシが0.10mm以上0.34mm以下さらに好ましくは0.20mm以上0.30mm以下である。前者が0.57mm未満では印刷時に湿し水を少なくした時のシャドー部のつぶれを防ぐのに充分な保水性が得られない。後者の毛径0.34mm以下の細いブラシの役割は毛径0.57mm以上の太いブラシにより形成した砂目の鋭利な凸部をなめらかにし、地汚れの発生を防止することである。毛径が0.34mmより大きい場合は十分な汚れ防止効果が得られない。

【0009】なお、本発明において用いられる第1ブラシの数は1本以上何本でもよいが、好ましくは1本以上10本以下であり、さらに好ましくは1本以上6本以下である。第2ブラシの数は1本以上何本でもよいが好ましくは1本以上3本以下でありさらに好ましくは1本又は2本である。なお該支持体の各処理工程を連続で行う一貫製造システムにおいては、できるだけ各処理工程を

短時間で行うことが必要とされるが、ブラシグレイインに要する時間を短かくするほど上記ブラシ、特に第1ブラシの本数を多くすることが望ましい。次にブラシロールの回転は好ましくは200rpmから2000rpmで任意に選ばれる。支持ロールはゴムあるいは金属面を有し真直度のよく保たれたものが用いられる。ブラシロールの回転方向は図1に示すようにアルミニウム板の搬送方向に順転に行うのが好ましいがブラシロールが多数本の場合は一部のブラシロールを逆転としてもよい。

10 【0010】本発明の特徴は、上記太いブラシで粗面化した後、細いブラシで処理することにより、親水性、保水性及び密着性のすべてをかねそなえた支持体が得られることである。よって、本発明の効果は、湿し水が少ない場合のシャドー部のつぶれがないため水幅が広く、地汚れが発生しにくく、さらに感光層との密着劣化がないことである。しかも本発明においては、そのメカニズムは明確ではないが印刷時のドットゲインの減少効果も見られた。本発明に用いられる研磨スラリー液は、珪砂、アルミナ粉、火山灰、カーボランダム、金剛砂等の平均粒径1.5～3.5μの研磨剤を、好ましくは10重量%から70重量%の範囲で水に分散させたものが好ましい。なお、本発明の方法により得られる支持体の中心線平均粗さ(Ra)は0.5～1.0μ(触針10μR)となる様に処理されることが好ましい。

20 【0011】このようにアルミニウム板をブラシグレイニングした後、次いで、アルミニウム板の表面を化学的にエッティングしておくことが好ましい。この化学的エッティング処理は、ブラシグレイニング処理されたアルミニウム板の表面に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑などを取り除く作用を有し、その後に施される電気化学的な粗面化をより均一に、しかも効果的に達成させることができる。かかる化学的エッティング方法の詳細は、米国特許第3,834,998号明細書に記されている。より具体的に説明すると、アルミニウムを溶解し得る溶液、より具体的には酸または塩基の水溶液へ浸漬する方法である。上記の酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸などが含まれ、上記の塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、第三磷酸ナトリウム、第三磷酸カリウム、アルミニ酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどが含まれる。これらの内でも特に後者の塩基の水溶液を使用する方がエッティング速度が早いので好ましい。化学的エッティングは、これ等の酸またはアルカリの0.05～4.0重量%水溶液を用い40℃～100℃の液温において5～300秒処理するのが一般的である。上記化学的エッティングを、塩基の水溶液を用いて行なった場合には、一般にアルミニウムの表面にスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸またはこれらの内の2以上の酸を含む混酸で処理する、所謂デスマット処理を施すことが好ましい。

【0012】引き続き所望により、アルミニウム表面を電気化学的に粗面化処理する。電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することが出来る。塩酸、または硝酸の濃度は0.01～3重量%の範囲で使用することが好ましく、0.05～2.5重量%であれば更に好ましい。また、この電解液には必要に応じて硝酸塩、塩化物、モノアミン類、ジアミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、シウ酸アルミニウム塩等の腐食抑制剤（または安定化剤）、砂目の均一化剤などを加えることが出来る。また電解液中には、適当量（1～10g/1）のアルミニウムイオンを含んでいてもよい。電解液の温度は通常10～60℃で処理される。この際に使用される交流電流は、正負の極性が交互に交換されたものであれば、矩形波、台形波、正弦波いずれのものも用いることができ、通常の商用交流の単相及び三相交流電流を用いることができる。また電流密度は、5～100A/dm<sup>2</sup>で、10～300秒間処理することが望ましい。このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じて10～50%の熱硫酸（40～60℃）や希薄なアルカリ（水酸化ナトリウム等）により表面に付着したスマットが除去されるのが好ましい。アルカリで除去した場合は、引き続いて洗浄のため酸（硝酸または硫酸）に浸漬して中和する。

【0013】さらに所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、蔥酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度1～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲にあれば適当である。硫酸法は通常直流電流で処理が行われるが、交流を用いることも可能である。硫酸の濃度は5～30%で使用され、20～60℃の温度範囲で5～250秒間電解処理される。この電解液には、アルミニウムイオンが含まれている方が好ましい。さらにこのときの電流密度は1～20A/dm<sup>2</sup>が好ましい。リン酸法の場合には、5～50%の濃度、30～60℃の温度で、10～300秒間、1～15A/dm<sup>2</sup>の電流密度で処理される。陽極酸化皮膜の量は1.0g/dm<sup>2</sup>以上が好適であるが、より好ましくは2.0～6.0g/dm<sup>2</sup>の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0g/dm<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなつて、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0014】陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法に於いては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に、特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、第4,153,461号および第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。また、砂目立て処理及び陽極酸化後、封孔処理を施したものも好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩または有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴などによって行われる。

【0015】アルミニウム板は、感光層を塗設する前に必要に応じて有機下塗層が設けられる。この有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

【0016】この有機下塗層は次のような方法で設けることが出来る。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、かかる後、水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましく

は2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH 1～12の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、2～200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5～100mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>より少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>より大きくて同様である。

【0017】本発明により得られた支持体を用いた感光性平版印刷版（PS版）の支持体の裏面には重ねた場合の感光層の傷付きを防ぐための有機高分子化合物からなる被覆層（以後この被覆層をバックコート層と称す。）が必要に応じて設けられる。このバックコート層の主成分としては、ガラス転移点20℃以上の、飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂および塩化ビニリデン共重合樹脂の群から選ばれる少なくとも一種の樹脂が用いられる。飽和共重合ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸ユニットとジオールユニットからなる。本発明に用いられるポリエステルのジカルボン酸ユニットとしてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸、蔥酸、スペリン酸、セバチン酸、マロン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0018】バックコート層には更に、着色のための染料や顔料、アルミニウム支持体との密着性向上のためのシランカップリング剤、ジアゾニウム塩からなるジアゾ樹脂、有機ホスホン酸、有機リン酸およびカチオン性ポリマー等、更には滑り剤として通常用いられるワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、ジメチルシロキサンよりなるシリコーン化合物、変性ジメチルシロキサン、ポリエチレン粉末等が適宜加えられる。バックコート層の厚さは基本的には合紙がなくとも感光層を傷付けにくい厚みがあれば良く、0.01～8μmの範囲が好ましい。厚さ0.01μm以下ではPS版を重ねて取り扱った場合の感光層の擦れ傷を防ぐことができない。厚さが8μmを越えると印刷中、印刷版周辺で用いられる薬品によってバックコート層が膨潤して厚みが変動し、印圧が変化して印刷特性を劣化させことがある。バックコート層をアルミニウム支持体の裏面に被覆するには種々の方法が適用できる。例えば適当な溶媒に溶液にして、または乳化分散液にして塗布、乾燥する方法、例えば予めフィルム状に成形したものを接着剤や熱でアルミニウム支持体に貼り合わせる方法および溶融押し出し機で溶融皮膜を形成し、支持体に貼り合わせる方法等が挙げられるが、上記の塗布量を確保する上で最も好ましいのは溶液にして塗布、乾燥する方法である。ここで使用され

る溶媒としては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤が単独あるいは混合して用いられる。

【0019】このようにして得られた親水性表面を有するアルミニウム板上に、公知の感光性組成物よりなる感光層を設けて、感光性平版印刷版を得る。感光性組成物としては、o-キノンジアジド化合物を主成分とするポジ型のもの、ジアゾニウム塩、アルカリ可溶性ジアゾニウム塩、不飽和二重結合含有モノマーを主成分とする光重合性化合物および桂皮酸やジメチルマレイミド基を含む光架橋性化合物などを感光物とするネガ型のものが用いられる。また特公昭37-17172号、同38-6961号、特開昭56-107246号、同60-254142号、特公昭59-36259号、同59-25217号、特開昭56-146145号、同62-194257号、同57-147656号、同58-100862号、同57-161863号等に記載の電子写真感光層も使用することができる。上記感光物のうち不飽和二重結合含有モノマーを主成分とする光重合性化合物としては例えば米国特許第2,760,863号、同第3,060,023号明細書および特開昭59-53836号公報に記載の2個またはそれ以上の末端エチレン基を有する付加重合性不飽和化合物と光重合開始剤よりなる組成物が使用できる。またジメチルマレイミド基を含む光架橋性化合物を含むネガ型感光物としては例えば特開昭52-988号、欧州特許0410654号、特開平3-288853号および特開平4-25845号各公報に記載の感光物をあげることができる。

【0020】このうちポジ型の感光性組成物として用いられるo-ナフトキノンジアジド化合物としては、特公昭43-28403号公報に記載されている1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸とピロガロール・アセトン樹脂とのエステルが好ましい。その他の好適なオルトキノンジアジド化合物としては例えば、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号明細書に記載されている1,2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸とフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルがあり、特開平2-96163号公報、特開平2-96165号公報および特開平2-96761号公報に記載されている1,2-ジアゾナフトキノン-1-スルホン酸とフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。その他の有用なo-ナフトキノンジアジド化合物としては、数多くの特許等で公知のものが挙げられる。例えば、特開昭47-5303号、同48-63802号、同48-63803号、同48-96575号、同49-38701号、同48-13854号、特公昭37-18015号、同41-11222号、同45-9610号、同49-17481号公報、米国特許第2,797,213号、同第3,453,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英國特許第

1,227,602 号、同第1,251,345 号、同第1,267,005 号、同1,329,888 号、同第1,330,932 号、ドイツ特許第854,890 号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【0021】特に好ましい、o-ナフトキノンジアジド化合物は、分子量1,000以下のポリヒドロキシ化合物と1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸との反応により得られる化合物である。このような化合物の具体例は、特開昭51-139402号、同58-150948号、同58-203434号、同59-165053号、同60-121445号、同60-134235号、同60-163043号、同61-118744号、同62-10645号、同62-10646号、同62-153950号、同62-178562号、同64-76047号、米国特許第3,102,809号、同第3,126,281号、同第3,130,047号、同第3,148,983号、同第3,184,310号、同第3,188,210号、同第4,639,406号などの各公報または明細書に記載しているものを挙げることができる。これらのo-ナフトキノンジアジド化合物を合成する際に、ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル基に対して1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドを0.2~1.2当量反応させると好ましく、0.3~1.0当量反応させると更に好ましい。1,2-シアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとしては、1,2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸クロリドまたは、1,2-ジアゾナフトキノン-4-スルホン酸クロリドを用いることができる。また、得られるo-ナフトキノンジアジド化合物は、1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル基の位置および導入量の種々異なるものの混合物となるが、ヒドロキシル基の全てが1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル化された化合物が、この混合物中に占める割合（完全にエステル化された化合物の含有率）は5モル%以上であることが好ましく、更に好ましくは20~99モル%である。感光性組成物中に占めるこれらのポジ型に作用する感光性化合物（上記のような組合せを含む）の量は10~50重量%で適当であり、より好ましくは15~40重量%である。

【0022】o-キノンジアジド化合物は単独でも感光層を構成することができるが、アルカリ水に可溶な樹脂を結合剤（バインダー）として併用することが好ましい。この様なアルカリ水に可溶な樹脂としては、ノボラック型の樹脂があり、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、o-、m-およびp-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（o-、m-、p-、m/p-およびo/m-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。また、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭51-34711号公

報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂も用いることができる。その他の好適なバインダーとして以下(1)~(13)に示すモノマーをその構成単位とする通常1万~20万の分子量を持つ共重合体を挙げができる。

(1) 芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシスチレン類、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-、m-およびp-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート、(2) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、(3) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、メタコン酸などの不飽和カルボン酸。

【0023】(4) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどの（置換）アクリル酸エステル、(5) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの（置換）メタクリル酸エステル、(6) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

【0024】(7) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなど

のビニルエーテル類、(8) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、(9) スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、(10) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン類、(11) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン類、(12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど、(13) N-(o-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル) ナフチル] アクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル) アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N-(o-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル) ナフチル] メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル) メタクリルアミドなどのメタクリルアミド類、また、o-アミノスルホニルフェニルアクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル) アクリレートなどのアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、o-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル) メタクリレートなどのメタクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド。

【0025】更に、上記モノマーと共に重合し得るモノマーを共重合させてもよい。また、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどによって修飾したものも含まれるがこれらに限られるものではない。上記共重合体には(3)に掲げた不飽和カルボン酸を含有することが好ましく、その共重合体の好ましい酸価は0~10 meq/g、より好ましくは0.2~5.0 meq/gである。上記共重合体の好ましい分子量は1万~10万である。また、上記共重合体には必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂およびエポキシ樹脂を添加してもよい。このようなアルカリ可溶性の高分子化合物は1種類あるいは2種類以上組み合わせることができ、全感光性組成物の80重量%以下の添加量で用いられる。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3~8のアルキル基を置

換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用することは画像の感光性を向上させる上で好ましい。本発明における感光性組成物中には、感度を高めるために環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加することが好ましい。

【0026】環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシー△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、α-フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3",4"-トリヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキセン-2,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05~1.5重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0027】また、本発明における感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性（いわゆる現像ラチチュード）を広げるため、特開昭62-251740号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンゾルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどが挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN

ーテトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）およびアルキルイミダゾリン系（例えば、商品名レボン15、三洋化成

（株）製）などが挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05～1.5重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0028】本発明における感光性組成物中には、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されている。-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0029】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料も含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。

【0030】感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体のアルミニウム板上に塗布される。ここで使用される溶媒としては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤が単独あるいは混合して用いられる。感光性組成物は、2～50重量%の固形分濃度で溶解、分散され、支持体上に塗布・乾燥される。支持体上に塗設される感光性組成物の層（感光層）の塗布量は用途により異なるが、一般的には、乾燥後の重量にして0.3～4.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るために露光量は小さくて済むが、膜強度は低下する。塗布量が大きくな

るにつれ、露光量を必要とするが感光膜は強くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い（高耐刷の）印刷版が得られる。感光性組成物中には、塗布面質を向上するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.001～1.0重量%であり、更に好ましくは0.005～0.5重量%である。

【0031】次にネガ型のPS版の感光性組成物としては、感光性ジアゾ化合物を含む感光層、光重合性感光層、光架橋性感光層などを有するものが挙げられるが、このうち感光性ジアゾ化合物からなる光硬化性感光性複写材料について例を挙げて詳しく説明する。感光性ジアゾ化合物としては、芳香族ジアゾニウム塩と反応性カルボニル基含有有機縮合剤、特にホルムアルdehyド、アセトアルdehyドなどのアルdehyド類またはアセタール類とを酸性媒体中で縮合したジアゾ樹脂が好適に用いられる。その最も代表的なものにP-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルdehyドとの縮合物がある。これらのジアゾ樹脂の合成法は、例えば、米国特許第2,678,498号、同第3,050,502号、同第3,311,605号および同第3,277,074号の明細書に記載されている。更に、感光性ジアゾ化合物としては、特公昭49-48,001号公報記載の芳香族ジアゾニウム塩とジアゾニウム基を含まない置換芳香族化合物との共縮合ジアゾ化合物が好適に用いられ、中でもカルボキシル基や水酸基のようなアルカリ可溶基で置換された芳香族化合物との共縮合ジアゾ化合物が好ましい。更には、特開平4-18559号公報、特開平4-190361号および特開平4-172353号公報記載のアルカリ可溶性基を持つ反応性カルボニル化合物で芳香族ジアゾニウム塩を縮合した感光性ジアゾ化合物も好適に用いられる。これらのジアゾニウム塩の対アニオンとして塩酸、臭化水素酸、硫酸およびリン酸などの鉱酸または塩化亜鉛との複塩などの無機アニオンを用いたジアゾ樹脂があるが、実質的に水不溶性で有機溶剤可溶性のジアゾ樹脂の方が特に好ましい。かかる好ましいジアゾ樹脂は特公昭47-1167号、米国特許第3,300,309号公報に詳しく記載されている。

【0032】更には特開昭54-98613号、同56-121031号公報に記載されているようなテトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸などのハロゲン化リウス酸および過塩素酸、過ヨウ素酸などの過ハロゲン酸を対アニオンとしたジアゾ樹脂が好適に用いられる。また、特開昭58-209733号、同62-175731号、同63-262643号公報に記載されている長鎖のアルキル基を有するスルホン酸を対アニオンとしたジアゾ樹脂も好適に用いられる。感光性ジアゾ化合物は感光層中に5～50重量%、好ましくは8～20重量%の範囲で含有させられる。感光性ジアゾ化合物は、アルカリ水に可溶性もしくは膨潤性の親油性高分子化合物

を結合剤（バインダー）として併用することが好ましい。この様な親油性高分子化合物としては、先に述べたポジ型感光性組成物で用いたのと同様の前記（1）～

（13）に示すモノマーをその構成単位とする通常1万～20万の分子量を持つ共重合体を挙げることができるが、更に以下（14）、（15）に示したモノマーを構成単位として共重合した高分子化合物も使用できる。

（14）マレイミド、N-アクリロイルアクリラミド、N-アセチルアクリラミド、N-プロピオニルアクリラミド、N-(p-クロロベンゾイル)アクリラミド、N-アセチルアクリラミド、N-アクリロイルメタクリラミド、N-アセチルメタクリラミド、N-プロピオニルメタクリラミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリラミドなどの不飽和イミド、

（15）N-[2-(アクリロイルオキシ)-エチル]-2,3-ジメチルマレイミド、N-[6-(メタクリロイルオキシ)-ヘキシル]-2,3-ジメチルマレイミド、ビニルシンナメートなどの側鎖に架橋性基を有する不飽和モノマー。

【0033】更に、上記モノマーと共に重合し得るモノマーを共重合させてもよい。また、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどによって修飾したものも含まれるがこれらに限られるものではない。上記共重合体には（3）に掲げた不飽和カルボン酸を含有することが好ましく、その共重合体の好ましい酸価は0～10 meq/g、より好ましくは0.2～5.0 meq/gである。上記共重合体の好ましい分子量は1万～10万である。また、上記共重合体には必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂およびエポキシ樹脂を添加してもよい。また、ノボラック型の樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭51-43711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂も用いることができる。このようなアルカリ可溶性の高分子化合物は1種類あるいは2種類以上組み合わせることができ、全感光性組成物の固形分中に通常40～95重量%の範囲で含有させられる。

【0034】感光性組成物中には、画像の感脂性向上させるための感脂化剤（例えば、特開昭55-527号公報記載のスチレン-無水マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物、ノボラック樹脂、p-ヒドロキシスチレンの50%脂肪酸エステルなど）が加えられる。更には、塗膜の柔軟性、耐摩耗性を付与するための可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロ

フルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマーが挙げられ、この中で特にリン酸トリクレジルが好ましい。また、感光性組成物中には、経時の安定性を広げるため、例えば、リン酸、亜リン酸、クエン酸、磷酸、ジピコリン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホサリチル酸、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、酒石酸などが加えられる。

【0035】また、感光性組成物中には、露光後直ちに可視像を得るために焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料などの色素を加えることができる。該色素としては、フリーラジカルまたは酸と反応して色調を変えるものが好ましく用いられる。例えば、ピクトリアピュアブルーBOH（保土谷化学製）、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルレッド、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント化学工業（株）製）、パテントピュアブルー（住友三国化学社製）、クリスタルバイオレット（CI 42555）、メチルバイオレット（CI 42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI 145170B）、マラカイトグリーン（CI 42000）、メチレンブルー（CI 52015）、ブリリアントブルー、メチルグリーン、エリスリシンB、ペーシックフクシン、m-クレゾールパープル、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミナフトキノン、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリドなどに代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系またはアントラキノン系の色素が有色から無色あるいは異なる有色の色調へ変化する例として挙げられる。

【0036】一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素および、例えば、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o-クロロアニリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ジフェニルアミン、1,2-ジアニリノエチレン、p,p',p''-トリス(ジメチルアミノ)トリフェニルメタン、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ジフェニルメチルイミン、p,p',p''-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、p,p',p''-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級または第2級アリールアミン系色素が挙げられる。特に好ましくはトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系色素であり、更に好ましくはトリフェニルメタン系色素であり、特にピクトリアピュアブルーBOHである。上記色素は、感光製組成物中に通常約0.5～10重量%、よ

40

50

り好ましくは約1～5重量%含有される。

【0037】感光性組成物中には、現像性を高めるために環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類および高級アルコールを添加することができる。感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体のアルミニウム板上に塗布される。ここで使用される溶媒としては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤が単独あるいは混合して用いられる。感光性組成物は、2～50重量%の固形分濃度で溶解・分散され、支持体上に塗布・乾燥される。支持体上に塗設される感光性組成物の層（感光層）の塗布量は用途により異なるが、一般的には、乾燥後の重量にして0.3～4.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るために露光量は小さくて済むが、膜強度は低下する。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とするが感光膜は強くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い（高耐刷の）印刷版が得られる。感光性組成物中には、先に示したポジ型感光性組成物と同様に、塗布面質を向上するための界面活性剤を添加することができる。感光性平版印刷版の製造に当たっては裏面のバックコート層と表面の感光性組成物層のどちらが先に支持体上に塗布されても良く、また両者が同時に塗布されても良い。

【0038】上記のようにして設けられた感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、且つ焼きボケを防ぐため、マット層が設けられる。具体的には、特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。本発明に用いられるマット層の平均径は100 μm以下が好ましく、これよりも平均径が大きくなるとP S版を重ねて保存する場合、感光層とバックコート層との接触面積が増大し、滑り性が低下、感光層およびバックコート層双方の表面に擦れ傷を生じ易い。マット層の平均高さは10 μm以下が好ましく、より好ましくは2～8 μmである。この範囲より平均高さが高いと細線が付き難く、ハイライトドットも点減りし、調子再現上好ましくない。平均高さが2 μm以下では真空密着性が不十分で焼きボケを生じる。マット層の塗布量は5～200 mg/m<sup>2</sup>が好ましく、更に好ましくは20～150 mg/m<sup>2</sup>である。塗布量がこの範囲よりも大きいと感光層とバックコート層との接触面積が増大し擦れ傷の原因となり、これよりも小さいと真空密着性が不十分となる。

【0039】かくして得られたP S版は透明原画を通してカーボンアーケ灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプなどを光源とする活性光線により露光された後、現像処理される。かかるP S版の現像液および補充液としては従来より知られて

いるアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0040】これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせて用いられる。これらのアルカリ剤の中で特にポジ型P S版用現像液として好ましいのはケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>とアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>Oの比率（一般に [SiO<sub>2</sub>] / [M<sub>2</sub>O] のモル比で表す）と濃度によって現像性の調節が可能とされるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が1.0～1.5（即ち [SiO<sub>2</sub>] / [Na<sub>2</sub>O] が1.0～1.5）であって、SiO<sub>2</sub>の含有量が1～4重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭57-7427号公報に記載されているような、[SiO<sub>2</sub>] / [M] が0.5～0.75（即ち [SiO<sub>2</sub>] / [M<sub>2</sub>O] が1.0～1.5）であって、SiO<sub>2</sub>の濃度が1～4重量%であり、かつその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有している、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液が好適に用いられる。

【0041】更に、自動現像機を用いて、該P S版を現像する場合に、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のP S版を処理することができることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような現像液のSiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が1.0～1.5（即ち [SiO<sub>2</sub>] / [Na<sub>2</sub>O] が1.0～1.5）であって、SiO<sub>2</sub>の含有量が1～4重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を使用し、しかもポジ型感光性平版印刷版の処理量に応じて連続的または断続的にSiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が0.5～1.5（即ち [SiO<sub>2</sub>] / [Na<sub>2</sub>O] が0.5～1.5）のケイ酸ナトリウム水溶液（補充液）を現像液に加える方法、更には、特公昭57-7427号公報に開示されている、[SiO<sub>2</sub>] / [M] が0.5～0.75（即ち、[SiO<sub>2</sub>] / [M<sub>2</sub>O] が1.

0~1.5) であって、 $\text{SiO}_2$ の濃度が1~4重量%であるアルカリ金属ケイ酸塩の現像液を用い、補充液として用いるアルカリ金属ケイ酸塩の  $[\text{SiO}_2] / [\text{M}]$  が0.25~0.75(即ち  $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$  が0.5~1.5) であり、かつ該現像液および該補充液のいずれもがその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有していることからなる現像方法が好適に用いられる。

【0042】このような補充液としてアルカリ金属ケイ酸塩を用いる場合、そのモル比  $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$  を小さくすることにより、補充液は高活性となり、補充量は削減できるので、ランニングコストや廃液量が低減し好ましい。しかしながら、高活性化にともないPS版の支持体アルミニウムが溶解し、現像液中に不溶物を生じることが知られている。このような、活性度の高い現像液としては、 $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$  のモル比が0.7~1.5 であって、 $\text{SiO}_2$  の濃度が1.0~4.0重量%のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液からなり、また、補充液が  $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$  のモル比が0.3~1.0 であって、 $\text{SiO}_2$  の濃度が0.5~4.0重量%のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液であるような系が好適に用いられる。ポジおよびネガ型PS版の現像に用いられる現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像力の分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。

【0043】界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、しょ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N,N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシドなどの非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルス

ルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類。

【0044】ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸

10 エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エチレン塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、ナフタレンスチレン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などの20 カチオン性界面活性剤、カルボキシペタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エ斯特類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた含まれる。

【0045】更に好ましい界面活性剤は分子内にパーグルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、パーグルオロアルキルカルボン酸塩、パーグルオロアルキルスルホン酸塩、パーグルオロアルキルリン酸エステルなどのアニオン型、パーグルオロアルキルペタインなどのカチオン型、パーグルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などの30 カチオン型およびパーグルオロアルキルアミノキサイド、パーグルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーグルオロアルキル基および親水性基含有オリゴマー、パーグルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーグルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーグルオロアルキル基および親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせて使用することができ、現像液中に0.001~10重量%、より好ましくは0.01~5重量%の範囲で添加される。

【0046】好ましい有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1

ーブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサンノール、2-メチルシクロヘキサンノール、3-メチルシクロヘキサンノールおよび4-メチルシクロヘキサンノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどが挙げることができる。有機溶剤の含有量は使用液の総重量に対して0.1～5重量%である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶剤の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることができが好ましい。これは界面活性剤の量が少なく、有機溶剤の量を多く用いると有機溶剤が完全に溶解せず、従って、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0047】PS版の現像液に用いられる現像液および補充液には更に還元剤を加えることができる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型PS版を現像する際に有効である。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノン、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05～5重量%の範囲で含有される。

【0048】現像液および補充液には更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6～20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カブリル酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8～12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-

ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1重量%より低いと効果が十分でなく、また10重量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1～10重量%であり、より好ましくは0.5～4重量%である。

【0049】現像液および補充液には、更に必要に応じて、消泡剤、硬水軟化剤および特公平1-57895号公報記載の有機ホウ素化合物等の従来より知られている化合物も含有させることができる。硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン塩)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレンテトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)および1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。

【0050】このような硬水軟化剤はそのキレート化力と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に対して0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液および補充液の残余の成分は水であるが、更に必要に応じて当業界で知られた種々の添加剤を含有させることができる。現像液および補充液は使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は各成分が分離や析出を起こさない程度が適當である。

【0051】このようにして現像処理されたPS版は水洗水、界面活性剤等を含有する rinsing 液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明のPS版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。近年、製版・印刷業界では製版

作業の合理化および標準化のため、PS版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、PS版を搬送する装置と、各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みのPS版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによってPS版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。

## 【0052】実施例1

厚さ0.24mmのJIS A 1050アルミニウム板を、平均粒径約21μのパミストンと水の懸濁液をアルミニウム表面に供給しながら、以下に示す回転ナイロンブラシにより、ブラシグレイニング処理した。第1ブラシは毛長100mm、毛径0.95mm、植毛密度70本/cm<sup>2</sup>であり、第2ブラシは毛長80mm、毛径0.295mm、植毛密度6\*

## 下塗り液

アミノエチルホスホン酸	0.10 g
フェニルホスホン酸	0.15 g
β-アラニン	0.10 g
メタノール	40 g
純 水	60 g

このようにして基板を作製した。次にこの基板上に次の感光液を塗布し、110℃で1分間乾燥してポジ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は1.7g/m<sup>2</sup>である※

## 〔感光液〕

1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホニルクロリドと ピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物（米国特 許第3,635,709号明細書の実施例1に記載されているもの）	0.45 g
クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂（メタ, パラ比；6対4、重量平均分子量3,000、数平均分子量 1,100、未反応のクレゾールを0.7%含有）	1.1 g
m-クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂（重 量平均分子量1,700、数平均分子量600、未反応のクレゾ ールを1%含有）	0.3 g
ポリ[N-(P-アミノスルホニルフェニル)アクリルア ミド-コノルマルブチルアクリレート-コージエチレ ングリコールモノメチルエーテルメタクリレート]（特 願平3-311241号に記載されているもので、各モノマー のモル比は順に40:40:20、重量平均分子量40,000、 数平均分子量20,000）	0.2 g

## 【0055】

P-ノルマルオクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂 (米国特許第4,123,279号明細書に記載されているもの)	0.02 g
ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸 クロライド	0.01 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.1 g
安息香酸	0.02 g

\* 70本/cm<sup>2</sup>であった。ブラシロールの回転はいずれも250rpmであった。ブラシグレイニングにひき続きよく水洗した後、10%水酸化ナトリウムに60℃で25秒間浸漬してエッティングし、さらに流水で水洗後20%硝酸で中和洗浄、水洗した。これらを、VA = 12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて、1%硝酸水溶液で160クーロン/dm<sup>2</sup>の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.79μ(R<sub>a</sub>表示)であった。引き続いて、1%水酸化ナトリウム水溶液に40℃、30秒間浸漬後、30%の硫酸水溶液中に浸漬し、60℃で40秒間デスマット処理した後、20%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm<sup>2</sup>において1.6g/m<sup>2</sup>の酸化皮膜重量になるように直流で陽極酸化し、基板を作製した。

【0053】このように処理された基板の表面に下記組成の下塗り液を塗布し80℃、30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は30mg/m<sup>2</sup>であった。

※った。

## 【0054】

4-[p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン	0.01 g
4-[P-N-(P-ヒドロキシベンゾイル)アミノフェニル]-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン	0.02 g
2-トリクロロメチル-5-(4-ヒドロキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール	0.01 g
ビクトリアピュアブルーB OHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸にした染料	0.02 g

【0056】

10

モディパーF-200(日本油脂(株)製フッ素系界面活性剤、30重量%のメチルエチルケトンとメチルイソブチルケトン混合溶剤溶液)	0.06 g
メガファックF177(大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤、20重量%のメチルイソブチルケトン溶液)	0.02 g
メチルエチルケトン	1.5 g
1-メトキシ-2-プロパノール	1.0 g

【0057】この様にして塗布された感光層の上に特公昭61-28986号公報実施例1に記載の方法にもとづいて、(メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸ソーダ=68/20/12)の共重合体水溶液を静電スプレーすることによりマット層を設けた。このようにして作られた感光性平版印刷版を、真空焼枠中で、透明ポジティブフィルムを通して1mの距離から3kwのメタルハライドランプにより、50秒間露光を行なったのち、現像液としてSiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が1.74の珪酸ナトリウムの5.26%水溶液(pH=12.7)を、 rins液として富士写真フィルム(株)製FR-3(1:7)を仕込んだ富士写真フィルム(株)製自動現像機スタブロン900Dに通して処理した。この平版印刷版を1日放置後、印刷評価した。印刷機はハイデルベルグ社製KOR-Dを、湿し水は富士写真フィルム(株)製EU-3(1:100)を、インキは東洋インキ(株)製マークファイブニュー墨を用いた。

【0058】印刷機上で湿し水をしぼって非画像部のインキの汚れ方を目視で観察して、A…優 B…良 C…やや不良 D…不良で評価した。シャドー部のつまりに関しては、湿し水をしぼった時2%の網点が開いているかどうかで判断した。なおつまりの程度は以下の表示で示す。

A…完全に開いている B…ほぼ開いている \*

表 1

\* C…ややつまっている D…つぶれている  
20 なお汚れ、シャドー部のつまり共、好ましい印刷物が得られるのはB以上のレベルである。その結果、本発明の製造方法により作られた支持体を使用した平版印刷版は地汚れが発生しにくかつ、湿し水を少なくしてもシャドー部のつまりが発生しなかった。なお10万枚印刷しても良好な印刷物が得られた。結果をまとめて表1に示す。

## 実施例2~6

毛径の太い第1ブラシ3種類(毛径0.95mm、0.72mmおよび0.57mm)と細い第2ブラシ2種類(毛径0.29mmおよび0.21mm)をそれぞれ表1に示す組合せでブラシグレイニングに用いた。第1ブラシはいずれも毛長100mm、植毛密度はそれぞれ、70、120および200本/cm<sup>2</sup>、第2ブラシはいずれも毛長80mm、植毛密度はそれぞれ、670および1000本/cm<sup>2</sup>であった。その他は実施例1と同様に処理した。結果を表1に示す。

## 比較例1~5

毛径の異なるブラシを用いてブラシグレイニングを行った他は、実施例1と同様に処理した。ブラシの組合せ及び結果を表1に示す。

## 【0059】

【表1】

ブラシの組合せ	表面粗さ		地汚 れ性	シャド ー部の つまり
	第1ブラシ	第2ブラシ		
毛径(mm) 0.95 0.72 0.57 0.295 0.21				

(15)				28	
27					
実施例 1	*	*	0.79	B	A
2	*	*	0.78	B	A
3	*	*	0.74	B	A
4	*	*	0.71	B	A
5	*	*	0.69	A	A
6	*	*	0.63	A	A
比較例 1					
2	*		0.82	D	A
3	*		0.76	C	A
4	*		0.70	C	A
5		*	0.43	A	C
		*	0.35	A	D

\*印：使用したブラシを示す。

【0060】尚、表1において、表面粗さ  $R_a$  について  
は、表面粗さ計サーフコム300B（東京精密（株）；  
触針  $10 \mu R$ ）にて測定した値である。

実施例7～9、比較例6、7

第1ブラシ又は第2ブラシの本数を2本以上としてブラ\*

\*シグレイングを行った。その他は実施例1と同様に処理した。ブラシの組合せ及び結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

表 2

毛径(mm)	ブラシの組合せ及び本数		表面粗さ $R_a(\mu)$	地汚 れ性	シャド ー部の つまり
	第1ブラシ	第2ブラシ			
0.72	0.57	0.295			
実施例 5	—	1	1	0.69	A A
7	—	2	1	0.70	A A
8	—	5	1	0.71	A A
9	1	1	1	0.73	A A
比較例 6	—	2	—	0.72	C A
7	—	—	2	0.37	A C

表1及び表2に示すように本発明の実施例1～8で示される支持体を用いた平版印刷版は比較例1～5のものと比べて地汚れしにくく、シャドー部のつまりが発生せず、良好な性能を示した。

【発明の効果】本発明のブラシグレイング処理したアルミニウム支持体を用いたPS版から作製された印刷版は、印刷機上で、地汚れやシャドー部のつぶれが発生しにくいため、非熟練者にも印刷しやすく、かつ従来のものより高品質で安定した印刷物が得られる。

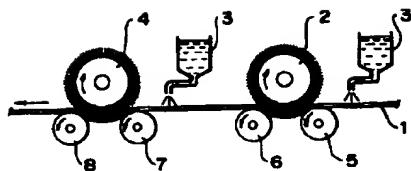
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の一具体例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 … アルミニウム板、
- 2 … 第1ブラシロール、
- 3 … 研磨スラリー液供給装置、
- 4 … 第2ブラシロール、
- 5、6、7、8 … 支持ロール

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年11月18日

\* 【補正内容】

## 【手続補正1】

【0061】

【補正対象書類名】明細書

【表2】

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

\*

表 2

毛径(mm)	ブラシの組合せ及び本数		表面粗さ Ra(μ)	地汚 れ性	シャド ー部の つまり
	第1ブラシ	第2ブラシ			
0.72	0.57	0.295			
実施例 5	—	1	0.69	A	A
7	—	2	0.70	A	A
8	—	5	0.71	A	A
9	1	1	0.73	A	A
比較例 6	—	2	0.72	C	A
7	—	—	0.37	A	C

表1及び表2に示すように本発明の実施例1～9で示される支持体を用いた平版印刷版は比較例1～7のものと

比べて地汚れしにくく、シャドー部のつまりが発生せず、良好な性能を示した。

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年12月9日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0058】印刷機上で温し水をしぼって非画像部のインキの汚れ方を目視で観察して、A……優 B……良 C……やや不良 D……不良で評価した。シャドー部のつまりに関しては、温し水をしぼった時80%の網点が開いているかどうかで判断した。なおつまりの程度は以下の表示で示す。

A……完全に開いている B……ほぼ開いている

C……ややつまっている D……つぶれている

なお汚れ、シャドー部のつまり共、好ましい印刷物が得られるのはB以上のレベルである。その結果、本発明の製造方法により作られた支持体を使用した平版印刷版は地汚れが発生しにくくかつ、温し水を少なくしてもシャ

ドー部のつまりが発生しなかった。なお10万枚印刷しても良好な印刷物が得られた。結果をまとめて表1に示す。

## 実施例2～6

毛径の太い第1ブラシ3種類（毛径0.95mm、0.72mmおよび0.57mm）と細い第2ブラシ2種類（毛径0.295mmおよび0.21mm）をそれぞれ表1に示す組合せでブラシグレイニングに用いた。第1ブラシはいずれも毛長100mm、植毛密度はそれぞれ、70、120および200本/cm<sup>2</sup>、第2ブラシはいずれも毛長80mm、植毛密度はそれぞれ、670および1000本/cm<sup>2</sup>であった。その他は実施例1と同様に処理した。結果を表1に示す。

## 比較例1～5

毛径の異なるブラシを用いてブラシグレイニングを行った他は、実施例1と同様に処理した。ブラシの組合せ及び結果を表1に示す。